

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-283902
(P2001-283902A)

(13) 公開日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

(51) Int.Cl.
H 01 M 10/30

識別記号

4/32

F I
H 01 M 10/30

4/32

マーク (参考)
A 5 H 0 2 8
Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-93375(P2000-93375)

(71) 出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(72) 発明者 安岡 茂和
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72) 発明者 今里 集
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(74) 代理人 100066728
弁理士 丸山 敏之 (外2名)

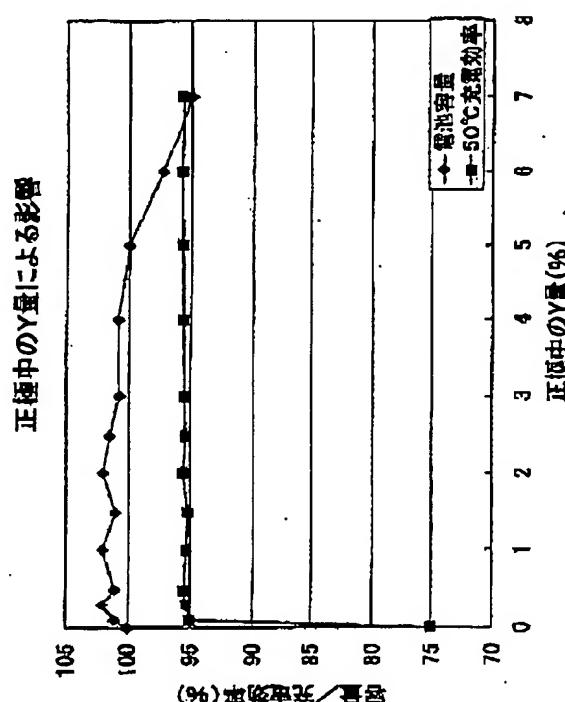
(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 充電特性と放電特性の両特性にすぐれるアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 正極として、多孔質Ni焼結基板に水酸化ニッケルを含む活物質を充填して形成されたものを使用し、正極には、基板及び活物質を含む電極の全体に亘って、Y(イットリウム)及び/又はY化合物が付着するようになし、アルカリ電解液の濃度を、Li量が0.1規定以上1.0規定未満、Na量が0.3規定～1.5規定となるようにしたのである。



(2)

特開2001-283902

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質Ni焼結基板に水酸化ニッケルを含む活物質を充填して形成された正極と、負極と、セバレータと、少なくともLi⁺及びNa⁺を含むアルカリ電解液を有するアルカリ蓄電池において、正極は、基板及び活物質を含む電極の全体に亘って、Y及び/又はY化合物が付着しており、アルカリ電解液は、Li⁺量が0.1規定以上1.0規定未満、Na⁺量が0.3規定～1.5規定であることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項2】 正極は、多孔質Ni焼結基板に水酸化ニッケルを含む活物質を充填した後、Yを含む混合塩溶液に浸漬し、アルカリ処理を施すことにより作製され、Yは水酸化イットリウムの形態で存在している請求項1に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項3】 正極中のYの含有量は、正極質量の0.1～5%である請求項1又は請求項2に記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ蓄電池に関し、より具体的には充放電特性の改良されたアルカリ蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アルカリ蓄電池において、高温での充電特性を改良するための手法が種々提案されている。例えば、Ni正極中にCd²⁺を添加したり、Cd²⁺添加量を多くすることは有効であるが、前者は近年の環境保全の立場からCd²⁺の使用規制に閉する問題があり、後者は、活物質の充填量が減少し、電池容量が低下する不都合がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ニッケル水素化物蓄電池のアルカリ電解液中にLi⁺とNa⁺を含有させることにより充電特性を改善する方法がある(特許第2604282号)。しかしながら、この特許の場合、Li⁺の濃度が1規定(N)以上であるため、充電深度が深くなり、Na⁺O₂H⁻を生成して正極の体積膨張を引き起す結果、放電電圧及び容量の低下を招く問題がある。一方、Li⁺の含有量を少なくすると、放電特性の低下を抑えることはできるが、Li⁺量が不足して、所望の充電特性を得ることが困難となる。

【0004】 また、Y(イットリウム)は、高温充電特性を向上させる元素として知られており、正極活物質ペーストを、発泡多孔体等の非焼結式基板に充填した後、活物質表面にYを塗布してYの被覆層を形成したり、予め正極活物質中にYを混合した活物質ペーストを基板に充填するようにしたものがある。しかしながら、これらの方法では、基板を含む正極の全体に亘ってYを均一に付着させることができず、Yによる十分な高温充電特性向上効果を得ることができないという不都合があった。本

発明は、かかる問題に鑑みてなされたもので、充電特性にすぐれると共に、所望の放電特性を具備したアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明のアルカリ蓄電池は、正極として、多孔質Ni焼結基板にニッケル水酸化物を含む活物質を充填して形成されたものを使用し、正極には、基板及び活物質を含む電極の全体に亘って、Y及び/又はY化合物が付着するようになり、アルカリ電解液の濃度を、Li⁺量が0.1規定以上1.0規定未満、Na⁺量が0.3規定～1.5規定となるようにしたものである。正極は、多孔質Ni焼結基板に水酸化ニッケルを含む活物質を充填した後、Yを含む混合塩溶液に浸漬し、アルカリ処理を施すことにより作製されることが好ましい。

【0006】

【作用】 Yは、高温充電特性を向上させる作用を有している。本発明にあっては、正極は、焼結基板を使用しており、該基板に活物質を充填した後、イットリウムを含む混合塩(例えば硝酸イットリウム-ニッケル液)中で含浸処理することにより作製する。この含浸処理において、Yは、水酸化イットリウムの形態にて、基板及び活物質を含む正極の全体に亘って略均一に付着することになり、正極全体にYの被覆層が形成されるので、Yの含有量がたとえ少量であっても、すぐれた高温充電特性を発揮することができる。従つて、アルカリ電解液中のLi⁺濃度が1規定に満たない場合でも、正極全体に付着して形成されたYの被覆層の存在によって、すぐれた高温充電特性を具備することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のアルカリ蓄電池は、正極と、負極と、セバレータと、アルカリ電解液を有しており、その代表例として、ニッケル-水素化物蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-亜鉛蓄電池などを挙げることができる。

【0008】 正極は、焼結式基板を用いて作製する。この焼結式Ni正極は公知の如く、多孔質基板の焼結、基板へ活物質の充填、及び化成の工程を経て作られる。これは、まず、ニッケルメッキした鉄製の基板にニッケルパウダーのスラリーを塗布し、焼結することによって多孔質焼結基板を作り、得られた焼結基板を活物質形成塩である硝酸ニッケル等の水溶液中に漬けて微孔部分に水酸化ニッケルを主とする活物質を充填した後、アルカリ水溶液中で充放電し、水酸化ニッケルを電気化学的に活性化することにより作製される。なお、活物質形成塩として、硝酸ニッケルにCo²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺などを添加したものを用いることもできる。本発明では、この焼結式Ni正極を、硝酸イットリウム-ニッケル塩の液に浸漬し、基板及び活物質を含む正極の全体にイットリウムを充填した後、アルカリ水溶液中に浸漬した後、洗浄、乾

(3)

特開2001-283902

燥する。これにより、基板及び活性物質を含む正極の全体に水酸化イットリウムが付着した焼結式Ni正極が得られる。

【0009】Yは、単体金属、化合物のどちらでもよいが、一般的には、化合物として水酸化イットリウムの形態で存在する。Yの含有量は、基板を含む正極の0.1～5質量%とするのが好ましい。Yの含有量が0.1質量%に満たないと、高温充電特性の向上効果を期待できず、一方、5質量%を超えて含有すると電池容量の低下が著しくなるためである。

【0010】アルカリ電解液は、電導度の高い水酸化カリウムの他に、充電効率を向上させる目的で、水酸化リチウムと水酸化ナトリウムを含有している。Liの濃度を0.1規定以上1.0規定未満とするのは、0.1規定に満たないと充電効率の向上を期待できず、また、1.0規定以上では、充電深度が深くなるためである。Naの濃度は0.3規定～1.5規定とするのは、0.3規定に満たないと充電効率の向上を期待できず、また1.5規定を超えると、電池容量の低下を招くためである。

【0011】負極は、例えばニッケルメッキした鉄製の基板に、ニッケルカドミウム電池では、酸化カドミウムを、ニッケル水素化物電池では、水素吸蔵合金の粉末を塗布することにより作製する。

【0012】セバレータは、例えばポリアミド製や親水処理を施したポリオレフィン製の不織布などが使用される。

【0013】本発明のアルカリ蓄電池は、例えば、正極と負極とをセバレータを介在させて渦巻状に巻回した電極体を、外装缶内に配置し、アルカリ電解液を注液した後、封口することにより、円筒型又は角形蓄電池とすることができます。

【0014】

供試電池	正極の種類	アルカリ電解液		
		K濃度	Li濃度	Na濃度
No. 1	通常正極(Yなし)	5規定	2規定	0.5規定
No. 2	通常正極(Yなし)	6規定	1規定	0.5規定
No. 3	Y含有正極	5規定	2規定	0.5規定
No. 4	Y含有正極	6規定	0.5規定	0.5規定

【0017】供試電池No. 1～No. 4について、充電0.1It×1.6hr(但し、1It=6.5A)、放電1It、終止電圧1.0Vとする充放電を行ない、電池容量を測定した。また、50℃にて、充電0.5It×1.6hr、放電0.5It、終止電圧1.0Vとする充放電を行ない、50℃での

【実施例】以下、本発明の具体的実施例について説明する。

実験1

この実験では、充電特性と放電特性について、正極におけるYの有無と電解液のLi量との関係を調べるものである。還元性雰囲気中で焼結して得られた多孔度約80%のニッケル焼結基板を、80℃の硝酸ニッケル水溶液(比重1.75)と、80℃の25%水酸化ナトリウム水溶液の中で交互に浸漬を行うことにより、水酸化ニッケル活性物質を充填し、焼結式ニッケル正極を作製した。この正極を「通常正極」と称する。次に、得られた通常正極を比重1.30の硝酸イットリウムニッケル液(モル比1:1)に浸漬した後、80℃にて10分間乾燥し、さらに25%水酸化ナトリウム液に浸漬することにより、基板及び活性物質を含む正極の全体に水酸化イットリウムが付着した焼結式正極を得た。この正極を「Y含有正極」という。Yの含有量は、正極質量の約1%である。

【0015】負極として、金属水素化物(MnNi_{3.2}C_{0.5}Mn_{0.6}Al_{0.2})(原子比)を用いた。なお、Mnはミシシュー・メタルである。得られた正極と負極とを、合成繊維不織布からなるセバレータを介在させて渦巻状に巻回した電極体を、外装缶内に配置し、アルカリ電解液を注液した後、封口し、単1サイズのニッケル水素化物の供試電池(公称容量6.5Ah)No. 1～No. 4を作製した。正極の種類と、アルカリ電解液中のK、Li及びNa濃度を表1に示す。No. 1及びNo. 2は正極にYを含まない比較例、No. 3はYを含有するが、Li濃度が本発明の規定から逸脱する比較例、No. 4は発明例である。

【0016】

【表1】

充電効率を測定した。測定結果を表2に示す。なお、充電効率は、次の式に基づいて算出した。

$$\text{充電効率}(\%) = \frac{\text{実測の放電容量}}{\text{充電容量}} \times 100$$

【0018】

【表2】

(4)

特開2001-283902

供試電池	電池容量(mAh)	50℃充電効率(%)
No. 1	6450	75.4
No. 2	6500	62.6
No. 3	6210	95.3
No. 4	6523	95.4

【0019】Y含有正極であるNo. 3とNo. 4の供試電池は、50℃の充電効率が95%以上もあり、すぐれた高温充電特性を示している。すなわち、Liの濃度が2規定の場合も、0.5規定の場合も同じようにすぐれた高温充電特性を具えている。なお、Li濃度が2規定のNo. 3は、No. 4よりも電池容量の低下が著しい。これは充電深度が深く、放電特性の低下を招いたためと考えられる。通常正極であるNo. 1とNo. 2は、Yを含んでいなければ、50℃の充電効率が良くなく、高温充電特性に劣る。なお、No. 2は、No. 1よりもLi濃度が少ないため、充電効率の点でさらに劣っている。これらの結果より、正極の基板及び活性物質にYを付着させると共に、Li濃度を最適化することにより、高温充電特性と放電特性の両特性にすぐれた電池を得られることがわかる。

【0020】実験2

この実験は、電解液に含まれるLiの最適量を調べるものである。電解液中のKの濃度を6規定、Naの濃度を0.5規定で一定とし、Li濃度を0(ゼロ)から2規定まで変化させて、実験1と同じ要領にて供試電池を作製した。実験1と同様に、電池容量と50℃充電効率を調べた。電池容量はLi濃度が0規定で測定したときの容量を100とする指數で表し、その結果を図1に示す。図1を参照すると、50℃充電効率は殆んど変化しておらず、Liの含有とは無関係であることがわかる。これはまた、Yの添加によって、電解液中のLiが高温充電特性に及ぼす影響が小さくなっていることを意味している。なお、電池容量については、電解液のLi量がゼロのときは、Liの充電受入れ性向上効果を得られないため、電池容量が低下するが、0.1規定以上の含有により、容量向上効果のあることを示している。しかし、Li濃度が1規定以上になると、容量が低下する傾向を示している。これは、Li量が多くなると、充電深度が深くなり、放電性能が低下するためと考えられる。それゆえ、Yの含有によって所望の高温充電特性を得られる限り、Liの濃度は少ない方が好ましい。充電深度があまり深くならないようにするためである。実験1の結果も参照すると、Liの濃度は0.5規定以下にすることがより好ましい。

【0021】実験3

この実験は、電解液に含まれるNaの最適量を調べるものである。電解液中のKの濃度を6規定、Liの濃度を0.5規定で一定とし、Na濃度を0(ゼロ)から2.5規

定まで変化させて、実験1と同じ要領にて供試電池を作製した。実験1と同様に、電池容量と50℃充電効率を調べた。電池容量はNa濃度が0規定で測定したときの容量を100とする指數で表し、その結果を図2に示す。図2を参照すると、50℃充電効率では、Naが0.1規定以上では殆んど一定であり、電池容量については、0.3規定～1.5規定の範囲で電池容量にすぐれることを示している。これらの結果から、Naの最適範囲は、0.3規定～1.5規定であることがわかる。

【0022】実験4

この実験は、正極に含まれるYの最適量を調べるものである。実験1で硝酸イットリウムの濃度を変化させて極板を作製し、Yの質量を測定して、正極質量におけるYの質量%を求めた。これらの極板についても、Yは水酸化イットリウムの形態で存在している。電解液中のKの濃度を6規定、Liの濃度を0.5規定の一定とし、Na濃度を0.5規定として、実験1と同じ要領にて供試電池を作製した。実験1と同様に、電池容量と50℃充電効率を調べた。電池容量はY量がゼロ(Yを全く含まない)のものを測定したときの容量を100とする指數で表し、その結果を図3に示す。図3を参照すると、50℃充電効率については、Yが0.1質量%以上では殆んど一定である。即ち、0.1%以上の含有により、十分な高温充電特性を得られることがわかる。電池容量については、0～5質量%の範囲で良好な結果を示しており、0.1～2.5質量%の範囲がより良好である。なお、5%を超えると、電池容量の低下が顕著になる。これらの結果から、正極中に含まれるYは、正極の0.1～5質量%とすることが好ましく、0.1～2.5質量%の範囲がより好ましい。

【0023】

【発明の効果】このように、極板及び活性物質を含む正極の全体に亘って、Yを含有させ、電解液中のLi量を制限することにより、高温充電特性及び放電特性の両特性にすぐれたアルカリ蓄電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電解液のLi濃度と、電池容量及び50℃充電効率との関係を示すグラフである。

【図2】電解液のNa濃度と、電池容量及び50℃充電効率との関係を示すグラフである。

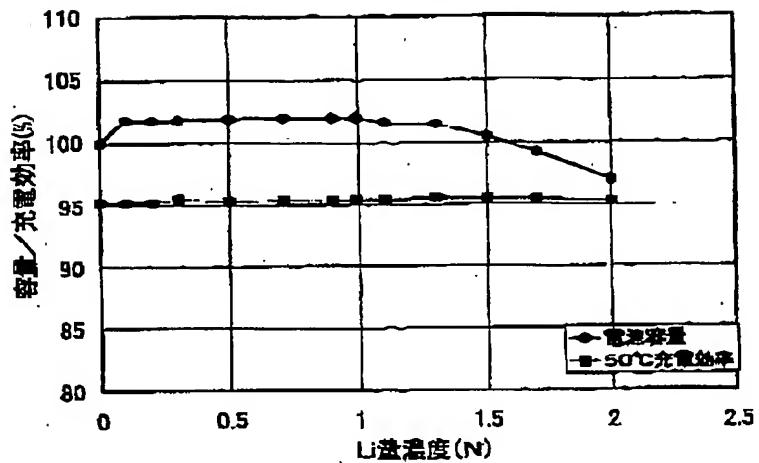
【図3】焼結式正極に含まれるYと、電池容量及び50℃充電効率との関係を示すグラフである。

(5)

特開2001-283902

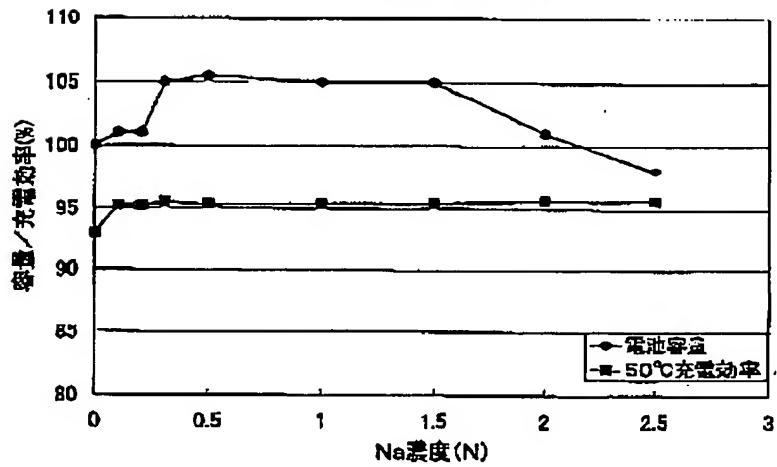
【図1】

Li量による影響



【図2】

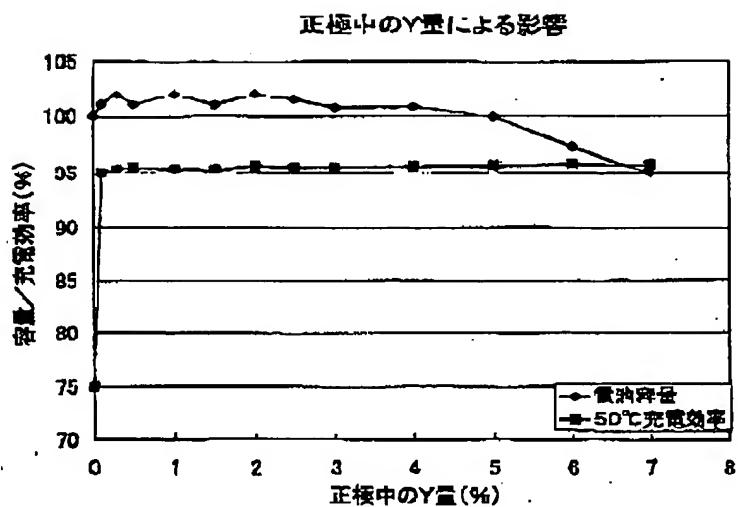
Na量による影響



(6)

特開2001-283902

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 横山 喜紀
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 池町 隆明
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H028 AA06 BB03 BB10 EE05 FF02
FF03 HH01 HH03
5H050 AA05 BA11 BA13 BA14 CA03
CB17 DA02 DA06 DA09 EA02
EA12 FA14 GA13 GA14 HA01